

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720091150068

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

自交联离型层的研制和热熔转印胶的改性研究

Preparation of Self-crosslinking Release Layer and Modification

Research on Hot Melt Adhesive

蒲 珏 文

指导教师姓名: 邹友思 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

中文摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 热转印技术概述	1
1.1.1 传统热转印技术	1
1.1.2 数字热转印技术	1
1.2 热转印膜的结构组成	2
1.2.1 离型层	4
1.2.2 热熔胶层	8
1.3 热转印工艺	20
1.4 本论文研究的目的以及意义	21
第二章 自交联离型层的制备	22
2.1 引言	22
2.2 实验部分	22
2.2.1 实验原料	22
2.2.2 实验仪器及测试设备	23
2.2.3 实验步骤	23
2.2.4 性能测试方法	23
2.3 结果与讨论	24
2.3.1 所得产物红外表征	24
2.3.2 不同单体比对固化产物交联度的影响	26
2.3.3 不同单体比对固化产物耐水性的影响	26
2.3.4 不同单体比对固化产物耐碱性的影响	27
2.3.5 不同单体比对固化产物耐乙醇擦拭性的影响	27

2.4 本章小结	27
第三章 氯化聚丙烯氯代度降低的研究	29
3.1 引言	29
3.2 实验部分	30
3.2.1 实验原料	30
3.2.2 实验仪器与测试设备	30
3.2.3 实验步骤	30
3.3 结果与讨论	31
3.3.1 氯代度与核磁积分比的关系图	31
3.3.2 CPP 氯代度的红外定量工作曲线	32
3.3.3 以硼氢化钾为还原剂的正交表研究	34
3.3.4 水合肼用量的影响	35
3.3.5 三正丁基氢化锡用量的影响	37
3.4 本章小结	38
第四章 氯化聚丙烯接枝丙烯酸的研究	39
4.1 引言	39
4.2 实验内容	39
4.2.1 实验原料	39
4.2.2 实验仪器与测试设备	39
4.2.3 实验步骤	40
4.2.4 测试与表征	40
4.3 结果与讨论	41
4.3.1 接枝率标准曲线	41
4.3.2 产物接枝率红外测试结果	42
4.3.3 产物粘结性能	43
4.3.4 接枝单体用量对接枝产物的性能影响	44

4.4 本章小结	45
第五章 热塑性聚氨酯的改性研究	46
5.1 引言	46
5.2 实验内容	46
5.2.1 实验原料	46
5.2.2 实验仪器与测试设备	46
5.2.3 实验步骤	47
5.2.4 测试与表征	47
5.3 结果与讨论	47
5.3.1 共混产物的红外分析	47
5.3.2 共混产物在常见塑料上的转印效果	48
5.3.3 共混产物在金属、玻璃上的转印效果	50
5.3.4 松香甘油酯的影响	52
5.4 本章小结	52
第六章 全文总结	54
【参考文献】	56
硕士期间发表的论文	61
致谢	62

CONTENT

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
1 Introduction	1
1.1 Overview of Heat Transfer Technology	1
1.1.1 Traditional Heat Transfer Technology	1
1.1.2 Digital Heat Transfer Technology	1
1.2 Structure of Heat Transfer Film	2
1.2.1 Release Layer	4
1.2.2 Hot Melt Adhesive Layer	8
1.3 Heat Transfer Process	20
1.4 Plan of This Work	21
2 Synthesis of Self-crosslinking Release Layer	22
2.1 Introduction	22
2.2 Experimental	22
2.2.1 Materials	22
2.2.2 Experimental Equipment	23
2.2.3 Experimental Procedure	23
2.2.4 Methods of Measurement	23
2.3 Results and Discussion	24
2.3.1 Infrared Characterization of The Product	24
2.3.2 Effect of Monomer Ratio on Crosslinking Degree	26
2.3.3 Effect of Monomer Ratio on Water Resistance	26
2.3.4 Effect of Monomer Ratio on Alkali Resistance	27
2.3.5 Effect of Monomer Ratio on Ethanol Tolerance	27

2.4 Chapter Conclusion	27
3 The Reduction of CPP's Chlorinated Degree	29
3.1 Introduction	29
3.2 Experimental	30
3.2.1 Materials	30
3.2.2 Experimental Equipment	30
3.2.3 Experimental Procedure	30
3.3 Results and Discussion	31
3.3.1 The Diagram of Chlorinated Degree and Integral Ratio	31
3.3.2 Infrared Quantitative Working Curve of CPP's Chlorinated Degree	32
3.3.3 Orthogonal Table Analysis	34
3.3.4 Effect of Hydrazine Hydrate's Quantity	35
3.3.5 Effect of Tributyl Tin Hydride's Quantity	37
3.4 Chapter Conclusion	38
4 Synthesis of CPP-g-AA	39
4.1 Introduction	39
4.2 Experimental	39
4.2.1 Materials	39
4.2.2 Experimental Equipment	39
4.2.3 Experimental Procedure	40
4.2.4 Methods of Measurement	40
4.3 Results and Discussion	41
4.3.1 Infrared Quantitative Working Curve of Grafting Rate	41
4.3.2 IR Characterization of the Product	42
4.3.3 Bond Performance of the Product	43
4.3.4 Effect of Grafting Monomer's Quantity	44

4.4 Chapter Conclusion	45
5 Study on the Modification of Thermoplastic Polyurethane	46
5.1 Introduction	46
5.2 Experimental	46
5.2.1 Materials	46
5.2.2 Experimental Equipment	46
5.2.3 Experimental Procedure.....	47
5.2.4 Methods of Measurement	47
5.3 Results and Discussion	47
5.3.1 Infrared Characterization of the Blended Products.....	47
5.3.2 Transfer Effect on Common Plastic.....	48
5.3.3 Transfer Effect on Glass and Metal	50
5.3.4 Effect of Rosin Glycerin Ester.....	52
5.4 Chapter Conclusion	52
6 Conclusion	54
Reference	56
Published Papers during Learning Terms	61
Acknowledgements	62

中文摘要

热转印技术因操作简单,生产成本低,产品精美,能满足个性化需求,附加值高,是绿色环保印刷,符合国际无毒标准等突出优势,受到了越来越多的重视,显示出了广阔的市场前景。热转印膜的性能,热转印过程条件的设定和承印物表面处理情况都会对热转印产品质量有重要影响。本文就热转印膜制备过程中所遇到的离型层会被油墨图文层溶剂溶解这一实际生产问题进行解决,同时对两种热熔转印胶氯化聚丙烯和热塑性聚氨酯进行改性研究,以期提高转印效果,扩大适用范围。具体工作内容如下:

1. 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、丙烯酸(AA)和二缩乙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)为共聚单体,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,在乙醇溶剂中进行共聚反应,合成了醇溶性自交联丙烯酸酯树脂。采用红外(FTIR)对该树脂进行了表征。在无外加交联剂的情况下,将该树脂置于150℃烘箱中1h,可自行交联。对固化后的丙烯酸酯树脂的交联度、耐水性、耐碱性、耐乙醇擦拭性进行了测试。制备自交联丙烯酸酯树脂的最佳单体配比为MMA:HPMA:AA:DPGDA=12:5:1.5:1.5,固化产物交联程度能达到85%,耐水>24h,耐碱>24h,耐乙醇擦拭能达到163次。

2. 分别使用三种不同的催化还原剂硼氢化钾、水合肼、三正丁基氢化锡与氯代度为30%的氯化聚丙烯(CPP)反应,以期降低CPP的氯代度。采用核磁共振(^1H NMR)测试氯代度分别为25%、26%、27%、30%的CPP标样,并用红外测试了不同氯代度标样的红外谱图,绘制了吸光度与CPP氯代度的红外定量工作曲线。以正交实验法研究了硼氢化钾降低CPP氯代度的反应,发现最佳反应条件为70℃,5h。三种还原剂中以三正丁基氢化锡的还原效果最好,能将CPP氯代度降低至25%~26%,但三正丁基氢化锡也是三种还原剂中毒性最大,价格最贵的一种,不符合实际生产需要,实际生产中使用硼氢化钾较为合适。

3. 使用AA为接枝单体,以BPO为引发剂对氯代度为25%的CPP进行了接枝改性。采用红外(FTIR)分别测试质量比为1:9,2:8,3:7,4:6,5:5,6:4,7:3,8:2,9:1的AA/CPP混合溶液,绘制了吸光度比值与接枝率的红外定量工作曲线。通过正

交实验法确定最佳反应条件为 10gCPP 与 3gAA, 0.3gBPO 在 85℃下反应 4h。测试了 CPP-g-AA 产物在铁片上的转印效果, 研究了单因素变量 AA 的用量对接枝率的影响。

4. 以机械共混和溶液共混的方式将不同配比的聚氨酯 (PU) 和 CPP 进行共混。采用红外光谱研究了共混过程中 PU 和 CPP 之间的相互作用。测试了共混产物在 PS、PMMA、PC、ABS、PVC 这 5 种常见塑料基材以及铁片和玻璃上的转印效果, 发现共混产物在 PS、PMMA、PC 和 PVC 这几种常见塑料, 以及铁片和玻璃上都能达到不错的转印效果, 具备了一定的通用性, 但是在 ABS 上转印效果还不是很好。研究了增粘剂松香甘油酯的用量对 PU 共混物在 ABS 上转印性能的影响。

关键字: 自交联离型层 氯化聚丙烯接枝改性 聚氨酯共混

Abstract

As the apparent advantages of simple operation, low product cost, exquisite product, can satisfy the personalized requirement, high value added and harmless to the environment which in line of international standards, heat transfer technology has got more and more attention and showed a broad market prospects. Performance of heat transfer film, the setting conditions of heat transfer process and treatment of the substrate surface had important influence on the quality of heat transfer product. In the process of making heat transfer film, the coated release layer always dissolved by the solvent of ink layer. To solve the issue a kind of self-crosslink release layer have been produced. Furthermore, hot transfer printing adhesive, polyurethane and chlorinated polypropylene have been modified to improve the transfer effect and expand the scope of application. The study as follow:

1. A kind of self-crosslinking acrylate resin which could be dissolved in alcohol was prepared by using Methyl methacrylate (MMA)、Hydroxypropyl methacrylate (HPMA)、Acrylic acid (AA) and Diethylene glycol diacrylate (DPGDA) as copolymerization monomer, using Benzoyl peroxide (BPO) as initiator, using ethanol as solvent. Polyacrylate was characterized by FTIR. Without plus a crosslinking agent, the product could crosslinked by heated at the temperature of 150°C a hour. Some performance of the solidified polyacrylate such as the crosslinking degree、water resistance、alkali resistance and tolerance of ethanol had been tested. When the monomer ratio is MMA: HPMA: AA: DPGDA=12: 5: 1.5: 1.5, the solidified polyacrylate showed the best performance, 85% crosslinking degree, water resistance >24h, alkali resistance >24h, tolerance of ethanol was 163 times.

2. In the purpose of reducing chlorination degree of chlorinated polypropylene (CPP), three kind of reducing agent potassium borohydride、hydrazine hydrate and tributyl tin hydride were used to react with CPP, 30%degree of chlorination. Different chlorination degree of CPP guide sample as 25%、26%、27%、30% were characterized by ^1H NMR and FTIR.

Then IR quantitative working curve was drawn. With the orthogonal experiment method, the reaction of potassium borohydride and CPP was studied, the result showed the optimum reaction conditions was 70°C, 5h. In three kinds of reducing agent tributyl tin hydride's reduction effect was best, the chlorination degree of CPP could be reduced to 25%~26%. However, tributyl tin hydride was the most toxic, the most expensive one, it did not meet the needs of practical production, potassium borohydride would be more appropriate.

3. Using AA as grafting monomer, with BPO as initiator, the CPP with 25% chlorinated degree were modified by grafting. AA/CPP mixture with different mass ratio (1:9,2:8,3:7,4:6,5:5,6:4,7:3,8:2,9:1) were characterized by FTIR. The grafting ratio and absorbance ratio IR quantitative working curve was drawn. Through the orthogonal experiment method, the optimum reaction conditions was found, 10g CPP reacted with 3g AA and 0.3g BPO at the temperature of 85°C, 4 hours. The transfer effect of CPP-g-AA on iron was tested and the influence of AA's quantity on the grafting rate was studied.

4. Different ratio polyurethane (PU) and CPP were blended through physical and solution method. The interaction between PU and CPP in the process of blend was studied by FTIR. The transfer effect of blend product on five kind of common plastic PS、PMMA、PC、ABS、PVC, on glass and iron were tested. The result showed blend product had good printing effect on PS、PMMA、PC、PVC、glass and iron, but on ABS the effect was not good. The influence of tackifier rosin glycerin ester's amount on blend's printing effect on ABS was studied.

Keywords: self-crosslinking release layer graft modified chlorinated polypropylene polyurethane blend

第一章 绪论

1.1 热转印技术概述

转印是指将中间载体薄膜上的图文采用相应的压力转移到承印物上的一种印刷方法,根据采用压力的不同,转印可分为水转印、热转印、气转印、丝网转印、低温转印等等。热转印技术是一种通过施热施压的方法,实现中间载体上的图文信息转移于承印物表面或表层的工艺形式。它是在普通的传统常规印刷基础上,与多种工业技术相互渗透与融合所形成的特殊印刷种类^[1,2]。

1.1.1 传统热转印技术

传统热转印技术根据所使用的油墨和热转印机理的不同又分为热升华转印和热固转印技术。这两种热转印方式在生产上优缺点不同,各具特色^[3]。

热升华转印技术是指用热升华染料制作的油墨通过丝网印刷方式、柔性版印刷方式或凹版印刷方式将所需要复制的图文信息印刷到转印纸上,然后通过热压转印技术将图文信息复制到承印产品表面上。热升华转印技术用油墨适用于聚酯、尼龙、聚丙烯等高分子聚合物材料。

热固转印技术是指用热固型油墨通过丝网印刷技术将所需复制的图文信息印刷到转印纸上,然后通过热压转印技术将图文信息复制到承印产品表面。目前使用的热固转印油墨有三种类型:1) 塑胶系列,该油墨是以聚氯乙烯为主要成分的热固性油墨,可以直接印刷在纺织物表面。2) 蜡质系列,该油墨是以蜡、连结料、颜料和助剂组成的热转印油墨。3) 热塑性树脂系列,该系列的油墨属于溶剂型油墨,转印材料是塑料薄膜。转印时要先将油墨通过凹版印刷转移到塑料薄膜表面,然后再通过热压转印技术将油墨转印到高分子聚合物表面。

1.1.2 数字热转印技术

热转印技术早年应用于纺织印染行业,随着高新科技的进步与应用领域的扩展,特别是数字技术的出现,使得热转印技术的发展如虎添翼,印刷复制品的承

印物几乎涵盖了所有载体材料：如金属、织物、木材、陶瓷、玻璃、石材、皮革、塑料、薄膜等硬质或软质材料。

数字热转印技术是将传统热转印技术与数字打印技术相结合，经过计算机图文信息处理技术整合后而进行的图像与文字印刷复制的一种新技术。数字热转印技术是数字印刷技术的补充与扩展，对于适应突出个性化、时效化、少量化和新颖化的需求，形成企业热转印产品产业化制作，带来了广阔的市场空间^[4]。

目前，热转印的应用范围十分广泛，除了用于书刊封面的点缀，还广泛地应用于月历、年历、贺卡、产品说明书等，特别是包装装潢印刷品的表面装饰^[5]。热转印技术之所以能被广泛的应用和得以迅速发展，主要是它自身工艺的特点适应了社会的需要。热转印的对象广泛，它不但可以在印刷品、纸张表面烫印，还可以在塑料、皮革、棉布等表面进行热转印；在用颜色和图案来增加效果的场合，热转印的用途更为广阔，而且工艺操作简单；还有，它是一种干式加工方法，工件烫印后可立即包装、运输。所以，热转印技术目前被广泛地采用着，并且，适用范围还在不断扩大^[6-8]。以下为具体的用途分类：

- a.礼品：应用于礼品的所有制品以及眼镜的镜架及镜框；
- b.玩具：各种塑胶、五金、木材、EVA、布料等玩具的指定平、曲表面；
- c.文具：各种用途的圆珠笔、铅笔、记号笔，尺子、橡皮、文具盒、乐器、眼镜等；
- d.日用品：各种杯子、桶，手动、电动牙刷柄，各种款式的餐盒、调味盒、筷子、刀叉勺、纸巾盒、皂盒、牙签盒、梳子、镜子、开瓶器等指定平、曲表面；
- e.食品包装：各种糖果、饮料、饼干、小食品的包装盒、罐、瓶、袋的指定平、曲表面；
- f.化妆品包装：各种洗发护发、唇膏、沐浴露、各种膏霜的包装瓶、包装袋、包装盒；
- g.电子电器医疗器材：如各种开关、收录机、VCD、传真对讲机、电话、手机、按摩器、护眼灯等；
- h.装饰建材：塑胶五金、木材制作的装饰条、装饰块、装饰板等。

1.2 热转印膜的结构组成

热转印技术的具体实施包括热转印膜的制作和热转印加工两大部分。热转印膜是在载体薄膜表面涂布一层离型剂后在涂层表面印刷图文和涂布胶粘剂的多层特殊功能印刷膜。Fig 1.1 为四层热转印膜结构^[9-12]。



a.基底层；b.离型层；c.图文层；d.热熔胶层

Fig 1.1 热转印膜的结构

a.基底层

基底层是热转印薄膜的载体，即离型层、印刷色料、热熔胶涂布的载体，通常要求该载体耐压、耐热、热伸缩率小，这是因为热转印加工过程中，有时需要较高的烫印温度，而载体薄膜直接与烫印设备接触，在转印过程中只有载体薄膜耐受该烫印温度，不发生软化和熔化才能保证热转印过程的顺利完成。同时热转印过程需要在施加一定的压力条件下才能完成，所以要求基底层耐压。另外，为了保证转印效果的美观平整，要求基底层的熱伸缩率低，否则会使转印的图案皱巴巴甚至产生拉扯而破坏图案。热转印膜的基底层有多种选择：PVC、PP、PET 等其中 PET 薄膜的使用最为广泛，因为 PET 除了满足有较高的软化点，热伸缩率较低这两个条件外，PET 薄膜还有表面张力较低的优势，在热转印加工过程中，PET 薄膜较低的表面张力使离型层容易从 PET 载体膜上脱离下来。

b.离型层

离型层是决定热转印效果的重要因素之一，用做离型层的离型剂需要满足两个基本要求，一是在 150℃左右，可熔化，表面张力低，能很快从胶膜载体膜上脱离，且与载体无粘连剩余物；二是具有漆料的耐磨性，能起到保护彩色油墨，降低紫外线、空气中不利因素对油墨的侵袭，增强彩色油墨的耐久性，使转印产品能够更长时间的保持光鲜亮丽的效果。

c.图文层

图文层即为一些彩色图案或文字的油墨层。随着印刷技术的进步，图文层可通过电脑制成各种色泽，各种图案。这些图案可以自行设计，也可通过对实物图

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库